ÜBER
ALKYLARSENBENZOËSÄUREN
UND EINIGE DERIVATE.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT DER
UNIVERSITÄT ROSTOCK

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT VON

GEORG EPPENSTEIN
AUS BERLIN.

ACAD. LUGDUNAT BERL.

ROSTOCK.
CARL BOLDT'SCHE HOFBUCHDRUCKEREI.
1902.

Referent: Herr Prof. Dr. **Michaelis.**

DEM ANDENKEN

MEINES UNVERGESSLICHEN VATERS.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549205_0127

Einleitung.

Als wesentliche Stützpunkte der zu Anfang des verflossenen Jahrhunderts herrschenden Radikaltheorie und besonders der Lehre von den „zusammengesetzten Radikalen", die imstande sind, die Rolle von Elementaratomen zu übernehmen, galten die Untersuchungen Gay-Lussacs über die Verbindungen des Cyans (1815), denen die des Benzoyls durch Wöhler und Liebig (1832) und die klassischen Arbeiten Bunsens über das Kakodyl und seine Verbindungen folgten. Besonders die Darstellung des Kakodyls wirkte damals geradezu epochemachend, weil es damit zuerst gelang, ein metallhaltiges organisches Radikal zu isolieren, „ein wahres organisches Element".

Bunsen[1] war es, der die von Cadet[2] 1760 durch Destillation von Arsentrioxyd mit essigsaurem Kali erhaltene arsenhaltige Flüssigkeit als das Oxyd $[As(CH_3)_2]_2O$ eines Radikals $As(CH_3)_2$, eben des Kakodyls, erkannte (1839).

Dem neuen Gebiete wandten sich des weiteren Forscher wie Cahours, Thénard, Landolt, Wöhler, A. W. Hofmann, Baeyer zu, sie erweiterten die Kenntnis der organischen Arsenverbindungen[3] um ein

[1] Annalen der Chemie 24, 271.

[2] Mém. de Math. et de Phys. des savants étrangers 3, 363.

[3] Ausführliche Geschichte der organischen Arsenverbindungen von A. Michaelis und La Coste, siehe Annalen der Chemie, 201, 184.

Beträchtliches, ihre Untersuchungen erstreckten sich jedoch ausschliesslich auf die Verbindungen des Arsens mit den Radikalen der aliphatischen Reihe.

Die eingehende Erforschung des Verhaltens der Elemente der Stickstoffreihe zu aromatischen Radikalen durch A. Michaelis war, ausser der Mannigfaltigkeit der neu entdeckten Verbindungen, die durch wechselseitige Vergleichung unter einander und mit den Verbindungen des Stickstoffs selbst Interesse boten, besonders von Wert für die Beurteilung der richtigen Stellung dieser Elemente im periodischen System, zumal ihrer Wertigkeit; da die (scheinbare) Trivalenz in den meisten anorganischen Verbindungen derselben der der Stellung im System entsprechenden Pentavalenz zu widersprechen schien. War letztere schon durch die obengenannten aliphatischen Arsenverbindungen ziemlich sicher gestellt, so sind durch die Untersuchungen von A. Michaelis und der grossen Zahl seiner Schüler besonders über die Phosphor- und Arsenverbindungen mit Benzolderivaten weitere Beweise zwingender Natur dafür erbracht worden.

Auch des Verfassers Arbeit will in der angedeuteten Richtung einen bescheidenen Beitrag liefern.

Im Jahre 1880 gelang, nach Analogie der durch A. Michaelis schon 1873 dargestellten aromatischen Phosphorverbindungen, der Aufbau von arsenhaltigen Benzolderivaten.[1]

Während es in der aliphatischen Reihe möglich war, neben den tertiären Arsinen, die der allgemeinen Formel R_3As entsprechen, wenigstens eine auf die allgemeine Formel R_2AsH passende Verbindung, das Dimethylarsin

---

[1] A. Michaelis: Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 8, 1316; 9, 1566; 10, 622; 11, 1883. A. Michaelis und La Coste: Über aromatische Arsenverbindungen. Annalen der Chemie, 201, 184. W. La Coste: Inaugural-Dissertation Freiburg 1879.

$(CH_3)_2AsH$, zu erhalten, ist man in der Benzolreihe bisher nur zu tertiären Arsinen gelangt, die aber ganz bedeutende Ausdehnung gewonnen haben.[1] Alle Versuche, die primären aromatischen Arsenverbindungen, z. B. $C_6H_5AsCl_2$ oder C_6H_5AsO, darzustellen, führten immer nur zu dem Arsenobenzol $C_6H_5As=AsC_6H_5$, das keinen Wasserstoff aufnahm.

Auf spezielle Verbindungen dieser Art will ich im einzelnen nur insoweit eingehen, als sie in engem Zusammenhang stehen zu den von mir ausgeführten Untersuchungen.

Ein Derivat des Ammoniaks, in dem die drei Wasserstoffatome desselben ersetzt waren durch drei Phenylgruppen, das Triphenylamin $(C_6H_5)_3N$, erhielten als erste, tertiäre, aromatische Verbindung der Stickstoffreihe Merz und Weith[2] im Jahre 1873 (aus Brombenzol und Anilinkalium oder Diphenylaminkalium), nachdem schon 1870 E. Dreher und R. Otto[3] nach der Entdeckung der ersten aromatischen metallorganischen Verbindung, des Quecksilberdiphenyls, versucht hatten, durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auch dieses Triphenylphosphin zu erhalten. Letztere stellten zwar die Bildung von Quecksilbermonophenylchlorid fest, ein Phenylderivat des Phosphors vermochten sie jedoch nicht zu isolieren. Auch die Versuche von F. Schwarze[4] nach dieser Richtung hin verliefen nicht befriedigend.

Auf das Triphenylamin folgte 1878 das Tribenzylamin $(C_6H_4.CH_3)_3N$, dargestellt von Panebianco[5] aus Benzylchlorid und Ammoniak.

---

[1] Eine übersichtliche systematische Zusammenstellung sämtlicher bis 1896 erhaltener, organischer Arsen-Verbindungen findet man bei Fromm, Inaugural-Dissertation, Rostock 1896.

[2] Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 6, 1514.

[3] Annalen der Chemie 154, 130.

[4] Journal für Chemie (2) 10, 222.

[5] Jahresbericht für Chemie 1878, 476.

A. Michaelis und Fr. Graeff[1] zeigten dann zuerst, dass durch die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Quecksilberdiphenyl Phosphenylchlorid entsteht, nach der Gleichung:

$$P Cl_3 + Hg (C_6 H_5)_2 = P Cl_2 . C_6 H_5 + Hg Cl . C_6 H_5.$$

Im Anschluss hieran studierte A. Michaelis[2] auch die Einwirkung von Arsentrichlorid auf Quecksilberdiphenyl. Es wurde in der That das Phenylarsenchlorid $As Cl_2 . C_6 H_5$ erhalten, entsprechend:

$$2 As Cl_3 + Hg (C_6 H_5)_2 = 2 As Cl_2 . C_6 H_5 + Hg Cl_2.$$

Später (1880) erhielten A. Michaelis und La Coste[3] durch Erhitzen von Quecksilberdiphenyl mit Monophenylarsenchlorür auf 300° C. das Triphenylarsin $(C_6 H_5)_3 As$ in geringer Menge neben Diphenylarsenchlorür; in grösserer Menge wurde es erhalten beim Erhitzen von Monophenylarsenoxyd[4] auf 180° C., indem es dabei in Triphenylarsin und Arsentrioxyd zerfällt:

$$3 C_6 H_5 . As O = (C_6 H_5)_3 As + As_2 O_3.$$

Die entsprechende Phosphorverbindung, das Triphenylphosphin, konnte auf die erwähnte Art nicht gewonnen werden, dagegen gelang (1882) A. Michaelis und L. Gleichmann[5] die Synthese dieses Phosphins $(C_6H_5)_3 P$ durch Einwirkung von Brombenzol auf Phosphenylchlorid bei Gegenwart von metallischem Natrium:

$$C_6 H_5 P Cl_2 + 2 C_6 H_5 Br + 4 Na = (C_6 H_5)_3 P + 2 Na Cl + 2 Na Br.$$

Die wichtige Entdeckung, dass dieselbe Verbindung auch entsteht, wenn man das Phosphenylchlorid ersetzt durch Phosphortrichlorid, machten A. Michaelis und Reese[6] bald darauf. Die Ausbeute war eine gute.

---

[1] Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 8, 922.

[2] Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 8, 1316; 9, 1566.

[3] Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 10, 624 und Annalen der Chemie 201, 237.

[4] Annalen der Chemie 201, 239.

[5] Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 15, 801.

[6] Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 15, 1610.

Aus dieser so viel bequemeren Methode der Darstellung des Triphenylphosphins lässt sich die allgemeine Formel:

$$M . Cl_3 + 3\,R\,Ha + 6\,Na = 3\,Na\,Cl + 3\,Na\,Ha + M\,R_3$$

ableiten (wenn M ein Elementaratom der Stickstoffgruppe, Ha ein Halogenatom und R einen aromatischen Rest bedeuten), nach welcher ganz allgemein die Bildung tertiärer, aromatischer Verbindungen der Elemente der Stickstoffreihe vor sich gehen musste; es sind denn auch auf diese Weise das Triphenylstibin $(C_6H_5)_3\,Sb$[1], das Triphenylarsin $(C_6H_5)_3\,As$, ferner, indem man statt des Phenylrestes die Tolylgruppe einführte, die drei isomeren Tritolylstibine $(C_6H_4 . CH_3)_3\,Sb$[2] erhalten worden. Als besonders wichtig wurde bei diesen, der Fittig'schen ähnlichen, Synthesen betont, dass es bei ihnen wie bei der letzteren darauf ankommt, das richtige Verdünnungsmittel zu wählen. Triphenylstibin erhält man in guter Ausbeute bei Anwendung von Benzol, nimmt man Äther, so erhält man sehr schlechte Ausbeuten oder nur unbrauchbare, harzige Produkte. Umgekehrt verhält sich das Triphenylphosphin.

Das Tritolylarsin.

Die Tolylverbindungen des Arsens bieten besonderes Interesse wegen ihrer Isomerieverhältnisse. Das Tritolylarsin $(C_6H_4 . CH_3)_3\,As$ wurde zuerst von A. Michaelis und La Coste[3] (1880) dargestellt. Sie beobachteten bei der Gewinnung der Monotolylarsenoxyde aus den Tolylarsenchlorüren durch Kochen mit einer konzentrierten, wässerigen Lösung von Natriumcarbonat

$$As\,Cl_2 . C_6H_4 . CH_3 + Na_2\,CO_3 = As\,O . C_6H_4 . CH_3 + 2\,Na\,Cl + CO_2,$$

[1] Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 15, 1610 und 2876.

[2] Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 17, 924.

[3] Annalen der Chemie 201, 252.

dass durch Erhitzen der Monotolylarsenoxyde über ihre Schmelzpunkte hinaus (für die Orthoverbindung bei 145° — 146° C., für die Paraverbindung bei 156° C.) eine Abspaltung von arseniger Säure eintritt, so dass Tritolylarsine entstehen. Die Reaktion nimmt demnach folgenden Verlauf:

$$3\,As\,O\,.\,C_6H_4\,.\,CH_3 = As(C_6H_4\,.\,CH_3)_3 + As_2O_3.$$

Die Paraverbindung wurde analysiert, sie ergab gut stimmende Werte für Tritolylarsin.

Es erhielt dann (1881) La Coste[1] das Paratritolylarsin zwecks Darstellung der Tribenzarsinsäure, indem er Monotolylarsenoxyd im zugeschmolzenen Rohr allmählich auf 360° C. erhitzte, nach dem Erkalten die Triverbindung von der harte Krusten bildenden arsenigen Säure abgoss und letztere des öfteren mit Äther auszog. Schliesslich krystallisierte er aus Äther, Chloroform oder Benzol um. Dem auf diese Weise dargestellten Tritolylarsin haftet nach La Coste eine braune, schmierige Verunreinigung sehr hartnäckig an, die das Krystallisieren sehr erschwert und den Schmelzpunkt bedeutend erniedrigt. Er gab den letzteren auf 145° C. an, während das frühere, durch Spuren verunreinigte Produkt bei etwa 130° C. schmolz.

Im Jahre 1892 wandte Hosseus[2] zur Gewinnung von (Para-) Tritolylarsin die analoge Synthese an, durch welche 10 Jahre früher A. Michaelis und Reese[3] das Triphenylarsin erhalten hatten.

Das Monotolylarsenchlorür.

A. Michaelis und La Coste[4] versuchten (1880) vergeblich die Darstellung von Monophenylarsenchlorür mittels der Friedel-Crafts'schen Synthese, indem sie an Stelle eines organischen Chlorides Arsentrichlorid setzten;

[1] Annalen der Chemie 208, 25.
[2] Hosseus: Inaugural-Dissertation. Rostock 1892.
[3] Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 15, 1610.
[4] Annalen der Chemie 201, 191.

sie studierten dann die Einwirkung von Arsentrichlorid auf Benzol im Phosphenylapparat. Hierbei gelangten sie wohl zu Monophenylarsenchlorür, welches aber von dem mitentstandenen Diphenyl nicht isoliert werden konnte. Erst durch die Überführung des Chlorürs in die Monophenylarsinsäure konnte die Bildung des ersteren mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Ein dritter Versuch wurde angestellt, um die Verbindung zu erhalten durch Einwirkung von Arsentrichlorid auf Quecksilberdiphenyl.

Die Beobachter fanden, dass diese Einwirkung weit energischer vor sich geht, als beim Phosphortrichlorid:

$$(C_6 H_5)_2 Hg + 2 As Cl_3 = 2 C_6 H_5 As Cl_2 + Hg Cl_2.$$

Bei richtig geleiteten Versuchen wurde fast die berechnete Ausbeute erhalten.

Auf dieser Grundlage versuchten A. Michaelis und La Coste[1] auch die entsprechende Tolyl-Verbindung, das Monotolylarsenchlorür, darzustellen. Nach den früheren Erfahrungen konnte nur das letzte Verfahren in Betracht kommen, die Einwirkung von Quecksilberditolyl auf Arsentrichlorid. Die Reaktion erfolgte in gleicher Weise wie bei der Phenylverbindung, die Temperatur musste nur höher gewählt werden, und zur vollen Einwirkung war längere Zeit erforderlich. Es wurden so erhalten: das Orthomonotolylarsenchlorür, welches eine farblose Flüssigkeit bildet (Sdp. 264° C.), aus dem Orthoquecksilberditolyl; während aus der Paraverbindung des Quecksilbers das Paramonotolylarsenchlorür in folgender Weise hergestellt wurde: Das bei 235° C. schmelzende (Para-) Quecksilberditolyl wurde mit überschüssigem Arsentrichlorid gekocht und dann der Fraktion unterworfen, das zwischen 260° und 270° C. übergehende Destillat erstarrt nach längerem Stehen oder Abkühlen

[1] Annalen der Chemie 201, 246.

zu farblosen Krystallen, die das Paramonotolylarsenchlorür darstellen. Der Schmelzpunkt ist auf 31° C. angegeben, der Siedepunkt auf 267° C.

Während sich durch Erhitzen von Triphenylphosphin mit Phosphortrichlorid im zugeschmolzenen Rohr auch bei Steigerung der Temperatur auf 290°—310° C. ein Phenylphosphorchlorür nicht darstellen liess, zeigten A. Michaelis und Reese[1], dass sich aus Triphenylarsin und Arsentrichlorid unter gleichen Umständen (250° C.) Mono- oder Diphenylarsenchlorür bilden:

$$(C_6H_5)_3As + 2\,AsCl_3 = 3\,C_6H_5AsCl_2.$$

Hiermit war ein verhältnismässig leicht erhältliches Ausgangsmaterial für aromatische Arsenverbindungen gegeben, man durfte des weiteren hoffen, auch die entsprechenden Antimon-, Bismuth- u. s. w. Verbindungen zu erhalten. Es lag nahe, das Verfahren auch auf die Tolylverbindungen zu übertragen.

Klatt[2] suchte auf diesem Wege das Tritolylarsin in das Monotolylarsenchlorür überzuführen:

$$(C_6H_4 . CH_3)_3As + 2\,AsCl_3 = 3\,C_6H_4 < \begin{matrix} As = Cl_2 \\ CH_3 \end{matrix}$$

Er löste das Tritolylarsin etwa in der zehnfachen Menge Arsentrichlorid und erhitzte 48 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 280—290° C., um eine möglichst vollständige Umsetzung zu erreichen. Das erhaltene Produkt wurde durch Destillation vom überschüssigen Arsentrichlorid getrennt und wiederholt fraktioniert. Wider Erwarten wurde der bei 267—269° C. übergehende Anteil nicht fest, selbst nicht in einer Kältemischung von Schnee und Kochsalz. Erst in einem Gemisch von fester Kohlensäure und Äther erstarrte die Masse, wurde aber weit unter 0° C. wieder flüssig. Es war ein Gemisch der

[1] Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 15, 2876.
[2] Klatt, Inaugural-Dissertation, Rostock 1893.

beiden Isomeren entstanden, des Ortho- und Para-Monotolylarsenchlorürs. Die Gegenwart der Ortho-Verbindung verhinderte das Auskrystallisieren der zweiten. Festgestellt konnte dies werden durch die Schmelzpunktsdifferenz der beiden daraus gewonnenen Arsinsäuren, wie diese früher von A. Michaelis und La Coste[1] durch Behandeln des Chlorürs mit Chlor und Zerlegung des entstandenen Monotolylarsentetrachlorids mit Wasser dargestellt waren.

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}As\equiv Cl_4\\CH_3\end{matrix} + 3\,H_2O = C_6H_4{<}\begin{matrix}As\equiv O(OH)_2\\CH_3\end{matrix} + 4\,HCl.$$

Die Eigenschaften dieser erhaltenen Arsinsäuren stimmten mit den früher aus Quecksilberditolyl dargestellten Verbindungen völlig überein. Es stellte sich im Verlauf weiterer Untersuchungen heraus, dass durch die hohe Temperatur eine teilweise Umlagerung innerhalb des Moleküls eingetreten war, und sich aus Paratritolylarsin zum Teil Orthomonotolylarsenchlorür gebildet hatte. Bei 300—315° C. ging das Paratritolylarsin vollständig in die entsprechende Orthoverbindung über. Bei 330° C. fand völlige Zersetzung statt.

Hieraus ergab sich, dass für die Reingewinnung des Paramonotolylarsenchlorürs das Erhitzen auf eine bestimmte Temperatur von ausserordentlicher Wichtigkeit ist; Klatt fand dieselbe zu 230—240° C., er erhitzte 48 Stunden lang, entfernte das Arsentrichlorid durch Destillation und fing die von 267—269° C. übergehenden Anteile auf. Beim Abkühlen erstarrte die erhaltene Flüssigkeit. Die Krystalle schmolzen bei 31° C. und siedeten bei 267° C. unzersetzt im Kohlensäurestrom. Ganz rein erhielt er die Verbindung durch nochmaliges Fraktionieren oder durch wiederholtes Schmelzen und Abgiessen des zuletzt erstarrenden Anteils. Die Ausbeute, die theoretisch aus 348 g Tritolylarsin 711 g Chlorür ergeben soll, war geringer.

[1] Annalen der Chemie: 201, 256.

Aus dem Paramonotolylarsenchlorür stellte Klatt (1893) das Para-Diäthyltolylarsin dar.

Auf Veranlassung und mit Unterstützung des Herrn Professors Dr. Michaelis versuchte ich, vom Para-Diäthyltolylarsin ausgehend, zunächst die in dem mit dem Arsen verbundenen, aromatischen Kohlenwasserstoffradikal vorhandene Methylgruppe in Carboxyl überzuführen, was bei der grossen Widerstandsfähigkeit der organischen Derivate des Arsens gegen Oxydationsmittel Erfolg erhoffen liess, ohne dass man eine Abspaltung — etwa des Arsenrestes — zu befürchten brauchte.

Das ist denn auch, auf Umwegen, geglückt. Ich habe des weiteren eine Reihe von Derivaten dieser Säure sowie anderer hierbei aufgefundener Verbindungen untersucht.

Experimenteller Teil.

Als Ausgangsmaterial dienten mir das Para-Bromtoluol und das Arsentrichlorid. Beide Substanzen wurden der Destillation unterworfen, bevor sie in Arbeit genommen wurden. Es wurde nunmehr das

(Para-) Tritolylarsin $(C_6H_4 . CH_3)_3As$

dargestellt.

Während Hosseus bei seinen Versuchen auf 100 g Para-Bromtoluol 64 g Arsentrichlorid und 30 g Natrium anwandte, reduzierte Ziegler[1] das Arsentrichlorid auf 45 g und erhöhte das Natrium auf 40 g (das theoretische Mengenverhältnis beträgt: 100 g Bromtoluol, 35,38 g Arsentrichlorid, 26,86 g Natrium), er hat so bedeutend bessere Ausbeuten erhalten, auch verlängerte er zu diesem Zweck die Zeit der Einwirkung.

Ich verfuhr folgendermassen:

Es wurden 100 g Para-Bromtoluol, 45 g Arsentrichlorid und 40 g in dünne Scheiben geschnittenen Natriums in dem 4fachen Volumen völlig wasserfreien Äthers (etwa 500 g) 24 Stunden bei Eiskühlung, dann weitere 24 Stunden am Rückflusskühler der Einwirkung überlassen. Die Reaktionsflüssigkeit wurde durch ein Faltenfilter filtriert, der Rückstand etwa 8—10 mal mit wasserfreiem Äther nachgewaschen, dann der Äther aus dem Wasserbad abdestilliert und das noch gelbliche Produkt an der Saugpumpe

[1] Ziegler, Inaugural-Dissertation, Rostock 1895.

mit absolutem Alkohol gewaschen. Das nunmehr völlig weisse Tritolylarsin schmolz bei 146° C.

$$As Cl_3 + 3\,C_6H_4 . CH_3 Br + 6\,Na = 3\,Na Cl + 3\,Na Br + (C_6H_4 . CH_3)_3 As.$$

Die Ausbeute, die Ziegler auf 40—45 g angiebt, blieb dahinter in etwas zurück. Bei einer zweiten Darstellung wurden 200 g Parabromtoluol und entsprechend Arsentrichlorid und Natrium angewandt, die Ausbeute ergab 60 g reines Tritolylarsin.

Bei einem dritten Versuche mit denselben Mengen erhielt ich 82 g Tritolylarsin; es wurde in diesem Falle nach 12stündiger Eiskühlung und weiterem 12stündigen Stehen am Rückflusskühler noch geraume Zeit im Wasserbade bis nahe dem Siedepunkte des Äthers erhitzt.

Darstellung von (Para-) Monotolylarsenchlorür.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ AsCl_2 \end{matrix}$$

Bei der Gewinnung des Monotolylarsenchlorürs wurde im wesentlichen den Angaben von Klatt gefolgt. In Bezug auf die Ausbeute hatte Ziegler Versuche angestellt. Er erhielt bei 48stündiger Erhitzung auf 230 bis 240° C. eine Ausbeute von 80 % der theoretischen; wurde nur 36 Stunden dieselbe Temperatur beibehalten, so entstand nur sehr wenig Chlorür, bei einer Einwirkung von 60 Stunden giebt Ziegler eine theoretische Ausbeute an. Ich wählte daher den letzteren Weg und verfuhr im einzelnen folgendermassen:

Mit dem gewonnenen Tritolylarsin wurden Einschmelzröhren beschickt und etwa die zehnfache Menge Arsentrichlorid aufgefüllt. Die Rohre wurden zugeschmolzen und 60 Stunden lang im Schiessofen auf genau 230 bis 240° C. erhitzt. Der Inhalt wurde nach dem Erkalten der fraktionierten Destillation unterworfen. Das bis 200° C. übergehende Arsentrichlorid wurde zur Füllung neuer

Rohre verwandt, die dann bis 267 ° C. überdestillierende trübe Flüssigkeit erstarrte nicht, von 267 ° C. an wurde eine wasserhelle, stark lichtbrechende Substanz aufgefangen, die bald erstarrte und das Tolylarsenchlorür darstellt. Die Ausbeute war nicht ganz die theoretische (für 348 g angewandtes Tritolylarsin sollen 711 g Tolylarsenchlorür gewonnen werden). Es zeigte sich, dass es in Bezug auf die Ausbeute von besonderer Wichtigkeit ist, sowohl den Rückstand im Kolben, als insbesondere das letzte flüssig Bleibende (etwa von 200—267 ° C.) noch mehrmals der fraktionierten Destillation zu unterwerfen, da ein grosser Teil des Tolylarsenchlorürs, gemischt mit Arsentrichlorid, übergeht. Man setzt die Erhitzung so lange fort, bis der erste bräunliche Tropfen vom Quecksilbergefäss des Thermometers zurückfliesst (etwa bei 300 ° C.) Wegen der relativ hohen Siedetemperatur wurde die Fraktion im Kohlensäurestrom vorgenommen, absolut notwendig scheint dies nicht zu sein. Sollte das letzte Destillat, von 267 ° C. ab, nicht fest werden wollen, so liegt das an noch anhaftendem Arsentrichlorid, in welchem das Tolylarsenchlorür gelöst bleibt, es muss dann wiederholt fraktioniert werden. Ist das Arsentrichlorid völlig beseitigt, so hat man im Gegenteil durch schnelles Destillieren dafür Sorge zu tragen, dass nicht schon im Kühlerrohre eine hindernde Erstarrung eintritt, man stellt das Kühlwasser ab, heizt erforderlichenfalls den Kühler gelinde an.

Besonders bei den Übergängen der einzelnen Fraktionsprodukte hat man mit recht lästigem Stossen zu rechnen, der Verfasser hat dies mit einigem Erfolge durch ausgeglühte Bimsteinstückchen zu verhindern gesucht. Um Überhitzung zu vermeiden, ist es ratsam, nach Übertreiben des Arsentrichlorids (der Hauptmenge) einen kleineren Kolben zu wählen.

Der Druck in den Röhren ist mässig, man kann sie daher bis zu $^2/_3$ anfüllen.

Das Monotolylarsenchlorür besitzt, ähnlich wie dies La Coste vom Monophenylarsenchlorür beschrieb, und wie es Ziegler schon erwähnte, höchst unangenehme physiologische Eigenschaften. Die Tolylverbindung scheint diese aber in weit höherem Masse zu haben. Spuren genügen, um schlaflose Nächte zu bewirken. Selbst sofortiges Abwaschen mit Alkohol konnte vor den lästigen Wirkungen nicht schützen.

(Para-) Diäthyltolylarsin.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ As(C_2H_5)_2 \end{matrix}.$$

A. Michaelis und La Coste[1] erhielten durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Monophenylarsenchlorür das Diäthylphenylarsin. Auf analoge Weise stellte Klatt das Diäthyltolylarsin dar. Die Umsetzung erfolgt nach den Gleichungen:

I.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ As = Cl_2 \end{matrix} + Zn(C_2H_5)_2$$
$$= C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ AsCl_2 \end{matrix} . Zn(C_2H_5)_2.$$

II.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ AsCl_2 \end{matrix} . Zn(C_2H_5)_2 + 2\,NaOH$$
$$= C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ As(C_2H_5)_2 \end{matrix} + 2\,NaCl + Zn(OH)_2.$$

Es wurden 18 g (Para-) Tolylarsenchlorür (berechnet 19,26 g) in wasserfreiem Äther im Scheidetrichter gelöst und zu 10 g Zinkäthyl im Kohlensäurestrom unter häufigem Umschütteln langsam hinzugetropft. Die Reaktion ging sehr energisch vor sich, so dass mit Eis gekühlt werden musste; zu ihrer Milderung wird zweckmässig auch das

[1] Annalen der Chemie 201. 212.

Zinkäthyl mit wasserfreiem Äther verdünnt. Nach 12 Stunden wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand mit etwas Wasser versetzt, darauf mit Natronlauge. Die Arsenverbindung, welche einen durchdringenden Geruch besitzt, schwimmt als Öl oben, das Zinkhydroxyd geht beim Umschütteln unter mässigem Erwärmen auf dem Wasserbade in überschüssiger Natronlauge in Lösung. Es wurde dann mit Äther ausgeschüttelt (bei heftigem Schütteln erhält man eine lästige Emulsion), die ätherische Lösung vom Übrigen getrennt und über Pottasche bis zum nächsten Tage getrocknet. Der Äther wurde abdestilliert, die Arsenverbindung für sich im Kohlensäurestrome ebenfalls. Der Siedepunkt des erhaltenen Diäthyltolylarsins lag bei 250° C., doch wurde zuerst kein konstant siedendes Produkt erhalten, vielmehr ging die Hauptmenge zwischen 240 und 280° C. über. Durch wiederholtes Fraktionieren kann man eine ziemlich konstante Siedetemperatur erzielen.

Hydroxychlordiäthylarsenbenzoësäure.

$$C_6H_4 \begin{cases} COOH \\ As(C_2H_5)_2 \\ \wedge \\ OH\,Cl. \end{cases}$$

Durch Einwirkung von Zinkalkyl auf Tolylphosphorchlorür hatten A. Michaelis und L. Czimatis[1] (1882) das Para-Dimethyltolylphosphin dargestellt und näher untersucht. Das Phosphin oxydierte sich an der Luft nicht, wurde aber Quecksilberoxyd in dasselbe eingetragen, so bildete sich unter heftiger Reaktion das Dimethylphenylphosphinoxyd $C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ PO(CH_3)_2 \end{cases}$ unter Abscheidung metallischen Quecksilbers. Dieses Oxyd, wie auch die entsprechende Äthylverbindung, erhielten später (1895)

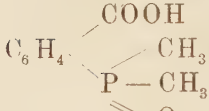
[1] L. Czimatis, Inaugural-Dissertation. Tübingen 1882.

A. Michaelis und Miething[1] auf die angegebene Weise als wohlcharakterisierte, krystallisierende Verbindungen. Die Oxyde waren äusserst hygroskopisch und in wässeriger Lösung leicht durch Kaliumpermanganat in die entsprechenden Säuren überzuführen.

Auf ähnliche Art wurde von mir versucht, durch Oxydation mit Quecksilberoxyd das Paradiäthyltolylarsinoxyd $C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\AsO(C_6H_5)_2\end{matrix}$ zu gewinnen. Das Arsin verhielt sich hier jedoch anders als das Phosphin, eine Reaktion fand selbst bei längerem Kochen am Rückflusskühler nicht statt.

Es wurde deshalb die direkte Oxydation mit Kaliumpermanganat vorgenommen.

Die Para-Dimethylphosphinoxydbenzoësäure



hatten A. Michaelis und L. Czimatis bei der Oxydation der Verbindung $C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\P(CH_3)_2\end{matrix}C_2H_4Br_2$ (Äthylenbromid + Dimethyltolylphosphin) mit übermangansaurem Kalium erhalten, indem zuerst das Äthylen zu Kohlensäure und Wasser oxydiert wird und sich Bromkalium und Dimethyltolylphosphinoxyd $C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\P(CH_3)_2O\end{matrix}$ bilden. Alsdann entstand durch weitere Oxydation die Verbindung $C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\P(CH_3)_2O.\end{matrix}$

Die entsprechende Äthylverbindung wollte Miething durch Oxydation des Paradiäthyltolylphosphinoxyds $C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\PO(C_2H_5)_2\end{matrix}$ mit Kaliumpermanganat gewinnen. Er konnte die Säure zwar als solche nicht isolieren, stellte

[1] Miething, Inaugural-Dissertation, Rostock 1895.

jedoch die Bildung derselben durch die Analyse des Ammoniumsalzes fest. Miething fand, dass die entsprechenden Methylverbindungen genau analog den Äthylverbindungen sich verhielten, nur war das Krystallisationsvermögen der letzteren weit geringer.

Bei der Oxydation des Paradiäthyltolylarsins mit Kaliumpermanganat, welche nach Analogie des Miething'schen Versuches verlaufen sollte nach der Gleichung:

$$3\,C_6H_4{<}^{CH_3}_{As(C_2H_5)_2} + 8\,KMnO_4 + H_2O$$
$$= 3\,C_6H_4{<}^{COOH}_{AsO(C_2H_5)_2} + 8\,KOH + 8\,MnO_2$$

entstand auch diese Verbindung, welche jedoch bei dem Versuch, sie aus dem Satz durch Salzsäure abzuscheiden, in die Hydroxychlordiäthylarsenbenzoësäure $C_6H_4{<}^{COOH}_{As(C_2H_5)_2}$ (OH Cl) überging, indem sich an das Arsen ausser dem Sauerstoffatom noch ein Molekül Salzsäure anlagerte. Dieses Molekül Salzsäure ist so fest gebunden, dass bei einer Destillation der Säure im luftverdünnten Raum — bei etwa 20 mm Druck — die Substanz bis zur Zersetzung (etwa bei 100° C.) stets Chlorgehalt zeigte. Die Operationen wurden in nachstehender Weise ausgeführt:

Zu 9 g Para-Diäthyltolylarsin wurden in einem sehr geräumigen Kolben zuerst Wasser, darauf eine Lösung von 18 g Kaliumpermanganat (die Theorie erfordert auf 1 g Arsin 1,88 g Permanganat) portionsweise hinzugesetzt. Die Entfärbung ging zuerst schnell und in der Kälte von statten, später sehr langsam unter häufigem Umschütteln und unter Erwärmung auf 30—40° C.; der Arsingeruch verschwand. Es ist für die Ausbeute von Wichtigkeit, die Operation nicht durch stärkeres Erhitzen zu beschleunigen, da sonst leicht teilweise Zersetzung eintritt. Mehrere Wochen sind zur völligen Oxydation erforderlich. Nachdem die ganze Menge des berechneten Kaliumpermanganats

hinzugefügt ist, entfärbt man das nur noch schwach rötliche Produkt völlig durch einige Tropfen Alkohol, filtriert vom Braunstein ab und wäscht sorgfältig nach. Das Filtrat wird mit konzentrierter Salzsäure versetzt, auf dem Wasserbade eingedampft und mit absolutem Alkohol ausgezogen. Hierzu wurde die Substanz mehrfach am Rückflusskühler mit Alkohol gekocht, da sich das Arsin als nicht sehr leicht löslich darin erwies. Nun wurde vom Chlorkalium abfiltriert, mehrmals mit absolutem Alkohol nachgewaschen und auf dem Wasserbade eingedampft. Dieses Verfahren wurde des öfteren wiederholt, um das wenige mit in Lösung gegangene K Cl ganz zu entfernen. Es hinterblieb ein dicker Syrup, der beim Erkalten durch Reiben zu einer krystallinischen Masse erstarrte.[1] Diese wurde in absolutem Alkohol wieder gelöst und mit wasserfreiem Äther als weisses Krystallmehl ausgefällt, wie unter der Lupe ersichtlich, aus zierlichen Nadeln bestehend. Die Verbrennung dieses Körpers machte erhebliche Schwierigkeiten. Auf gewöhnlichem Wege ist erstere nicht in vollständigem Masse herbeizuführen, erst nach der Methode von Messinger (Aachen) mittels Schwefel-Chromsäure[2] oder mit Platinmohr gelingt es, brauchbare Kohlenstoffbestimmungen zu erhalten.

Die Hydroxychlordiaethylarsenbenzoësäure schmilzt bei 162° C. Sie ist in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol erhöht sich die Löslichkeit mit dem Wassergehalt, unlöslich ist die Säure in Äther.

Analysen:

0,1769 g Substanz ergaben { 0,2766 g CO_2 = 0,0754 g C, 0,0863 g H_2O = 0,0096 g H,

0,3155 g Substanz ergaben 0,1442 g Ag Cl = 0,0357 g Cl,

0,3484 g Substanz ergaben 0,1406 g As_2S_3 = 0,0857 g As.

[1] Bei einer ersten Darstellung wurde statt dessen ein nicht krystallisierendes Produkt erhalten, dessen Reingewinnung nicht gelang.

[2] Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 23, 2756.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_4COOHAs(C_2H_5)_2OHCl$	
C = 43,07 %	42,64 %
H = 5,22 %	5,42 %
Cl = 11,58 %	11,32 %
Ag = 24,47 %.	24,60 %.

Der Versuch, einen Ester der Säure zu erhalten, hatte keinen Erfolg. Das bei der Einwirkung von Salzsäuregas auf dieselbe erhaltene Produkt zeigte den Schmelzpunkt der Säure, die Analysen ergaben:

0,2233 g Substanz lieferten 0,1102 g H_2O = 0,0122 g H und 0,3480 g CO_2 = 0,0949 g C.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_4 < \begin{matrix} COO.C_2H_5 \\ As(C_2H_5)_2.OH.Cl \end{matrix}$	
C = 46,64 %	
H = 5,98 %.	

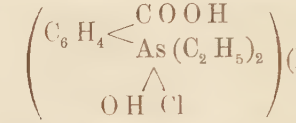
Berechnet für:	
$C_6H_4 < \begin{matrix} COOH \\ As(C_2H_5)_2.OH.Cl \end{matrix}$	
C = 43,07 %	42,50 %
H = 5,22 %.	5,5 %.

Es ergaben 0,0872 g der Substanz 0,0401 g AgCl = 0,0104 g Cl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_4 < \begin{matrix} COO.C_2H_5 \\ As(C_2H_5)_2.OH.Cl \end{matrix}$	
Cl = 10,61 %.	

Berechnet für:	
$C_6H_4 < \begin{matrix} COOH \\ As(C_2H_5).OH.Cl \end{matrix}$	
Cl = 11,58 %.	11,92 %.

Quecksilberdoppelverbindung der Hydroxychlordiäthylarsenbenzoësäure.



Quecksilberchloridlösung erzeugt in der Lösung der Säure eine Fällung. Einer Lösung der Hydroxychlordiäthylarsenbenzoësäure in Wasser wurde eine kalt gesättigte Quecksilberchloridlösung hinzugefügt. Der entstandene weisse Niederschlag wurde abfiltriert und, um das anhaftende Quecksilberchlorid zu entfernen, mit kaltem Wasser gewaschen. Die Verbindung war unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform, Eisessig, Anilin, Salzsäure; schwer löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich löslich in heissem Alkohol. Es zeigte sich, dass das Salz schnell entsteht bei Anwendung einer konzentrierten Säurelösung, bei weitem langsamer und erst nach langem Reiben, wenn diese Lösung verdünnt ist; im ersteren Falle aber ist der sehr fein verteilte Niederschlag schwer vom anhaftenden Quecksilberchlorid zu trennen, da er dann leicht löslich in Alkohol und ziemlich löslich in Wasser ist. Im zweiten Falle krystallisiert das Salz aus und löst sich dann weit schwerer wieder in Wasser. Es interessierte vornehmlich, ob sich an ein Säuremolekül ein oder zwei Moleküle Quecksilberchlorid anlagern; das erstere ist der Fall, ganz analog der von Miething dargestellten entsprechenden Phosphorverbindung. Die Substanz wurde zur Analyse in Wasser gelöst resp. suspendiert, das Filtrat vom Schwefelquecksilber liess beim Verdampfen das weiter unten beschriebene Sulfid zurück. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 182° C. — 0,2275 g Substanz ergaben 0,0928 g $HgS = 0{,}08$ g Hg.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_4COOHAs(C_2H_5)_2OHCl.HgCl_2$	
$Hg = 34{,}63$ %	35,16 %

Für die Formel:

$$\left(C_6H_4\begin{matrix}COOH\\ As(C_2H_5)_2\\ \wedge\\ OHCl\end{matrix}\right)(HgCl_2)_2$$

wären 47 % Hg nötig.

Um noch andere Salze der Hydroxychlordiäthylarsenbenzoësäure zu erhalten, wurde das Verhalten einer wässerigen Lösung der Säure geprüft gegen Lösungen von Platinchlorid, Silbernitrat, Pikrinsäure, Kupfersulfat und gegen Baryumhydrat. Es erfolgten keine Niederschläge; vermutlich sind die gebildeten Salze wasserlöslich; von weiteren Untersuchungen wurde abgesehen. In Ammoniak ist die Säure leicht löslich, gebundenes Ammoniak konnte aber auf keine Weise nachgewiesen werden, nachdem das überschüssige, gasförmige auf dem Wasserbade vertrieben worden war. Auch diese Lösung der Säure in Ammoniak gab mit Metallsalzen keine Fällungen.

Diäthylsulfarsenbenzoësäure.

$$C_6H_4\begin{matrix}COOH\\ As(C_2H_5)_2\\ \wedge\\ S\end{matrix}$$

Leitet man durch eine wässerige Lösuug der Hydroxychlordiäthylarsenbenzoësäure längere Zeit Schwefelwasserstoff, so scheiden sich schön ausgebildete, weisse Krystallnadeln ab. Diese wurden auf dem Filter gesammelt und getrocknet, sie erwiesen sich als unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer löslich in Äther, löslich in Alkohol und heissem Wasser. Die Heparreaktion ergab die Anwesenheit von Schwefel. Die Verbindung konnte in bequemer Weise aus heissem Wasser umkrystallisiert werden. Die bis über 2 cm langen, feinen, farblos durchsichtigen Nadeln wurden auf der Thonplatte über

Phosphorsäureanhydrid getrocknet und einer Schwefelbestimmung (nach Carius) unterworfen. Der chemische Vorgang verläuft nach der Gleichung:

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\As(C_2H_5)_2\\OH\ Cl\end{matrix} + H_2S = C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\As(C_2H_5)_2\\S\end{matrix} + HCl + H_2O.$$

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 184° C.

Es ergaben 0,3102 g der Substanz 0,2598 g $BaSO_4$ = 0,0356 g S.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_4COOHAs(C_2H_5)_2S$	
S = 11,19 %.	11,47 %.

Diäthylarsenbenzoësäure.

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\As(C_2H_5)_2\end{matrix}.$$

Es wurde nunmehr der Versuch gemacht, die Hydroxychlordiäthylarsenbenzoësäure durch Reduktion überzuführen in die Diäthylarsenbenzoësäure:

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\As(C_2H_5)_2\\OH\ Cl\end{matrix} + H_2 = C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\As(C_2H_5)_2\end{matrix} + HCl + H_2O.$$

Die Absicht war, den Wasserstoff durch Zinn und Salzsäure zuzuführen und das Zinn durch Schwefelwasserstoff auszufällen. Zu diesem Zwecke wurde etwa 1 g der Substanz in einem Gemisch von Wasser und Alkohol gelöst und mit Zinn und Salzsäure auf dem Wasserbad 4 Stunden am Kühlrohr erwärmt, es wurde schwache Wasserstoffentwickelung bemerkt, Trübung und Arsingeruch. Beim Erkalten fiel aus dem Filtrat ein Niederschlag (unter der Lupe weisse Kryställchen), der nach völligem Erkalten auf dem Filter gesammelt wurde. Das letzte Filtrat wurde nunmehr mit Schwefelwasserstoff

behandelt und der ausgefällte braune Zinnniederschlag abfiltriert, bis das Filtrat völlig klar blieb. Das letztere liess beim Eindampfen wasserhelle, lange Krystallnadeln zurück. Diese Krystalle zeigten sich bei näherer Untersuchung als identisch mit dem Sulfid der Ausgangssäure, während der erste Niederschlag vor dem Einleiten von Schwefelwasserstoff die gesuchte Diäthylarsenbenzoësäure zu sein schien. Sie wurde zur Befreiung von etwaigem Zinnchlorür und Arsin aus Äther mehrmals umkrystallisiert. Die Krystalle bilden feine, weisse Nadeln; sie zeigten sich löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig, unlöslich in Petroläther und Wasser, auch in heissem, worin sie schmelzen. Ammoniak, Natronlauge, Kalilauge lösen die Säure, Chlorwasserstoffsäure im Überschuss fällt sie aus diesen Lösungen wieder aus. Bei dieser Art der Darstellung geht aber der weitaus grösste Teil der angewandten Substanz in das Sulfid über, deshalb wurde die folgende Methode für zweckmässiger befunden: Die Diäthylarsenbenzoësäure wurde nach der Reduktion aus absolutem Alkohol mit Wasser ausgefällt. Die Säure schied sich als gelbes Öl am Boden des Gefässes ab, das Zinnoxychlorür schwamm als weisses Pulver darüber. Die ölige Schicht wurde im Scheidetrichter isoliert und mit Äther zur völligen Trennung vom Zinn ausgezogen. Nach Verdampfung des Äthers blieb ein dickflüssiges, gelbliches Öl zurück, welches in einer Kältemischung unter Reiben breiartig erstarrte. Mit zunehmender Erwärmung ging das Produkt wieder in den zähflüssigen Zustand über. Um etwa gebildeten Ester zu zerstören und so das Auskrystallisieren zu ermöglichen, wurde mit Wasser und etwas Salzsäure gekocht, es war das ohne Resultat. Nunmehr wurde der fadenziehende Syrup in Ammoniak gelöst, abfiltriert, mit Salzsäure übersättigt; der entstandene, sehr fein verteilte Niederschlag wurde absetzen gelassen, dann abfiltriert und mit Wasser sorgfältig ausgewaschen. Die noch etwas gelblich gefärbte Säure wurde

mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und auf der Thonplatte über Phosphorpentoxyd getrocknet, sie zeigte den Schmelzpunkt 58° C. Eine Chlorreaktion wies diese Säure nicht auf. Sie bildet sich unter teilweiser Zersetzung in Diäthylarsin und Benzoësäure, wobei scharfer Arsingeruch auftritt.

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}COOH\\As(C_2H_5)_2\end{matrix} + H_2 = C_6H_5COOH + (C_2H_5)_2AsH.$$

Die Ausbeute war gering.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

Es lieferten 0,2187 g Substanz 0,1181 g H_2O = 0,0131 g H und 0,4139 g CO_2 = 0,1129 g C. Es lieferten 0,3731 g Substanz 0,1810 g As_2S_3 = 0,1104 g As.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_4COOHAs(C_2H_5)_2$	
C = 51,96 %	51,62 %
H = 5,90 %	5,99 %
As = 29,53 %.	29,59 %.

Verhalten der Diäthylarsenbenzoësäure gegen Schwefelwasserstoff.

Leitet man durch eine Lösung der Diäthylarsenbenzoësäure Schwefelwasserstoffgas, so resultiert dieselbe Schwefelverbindung wie bei der Hydroxychlordiäthylarsenbenzoësäure, indem das dreiwertige Arsenatom des Säuremoleküls in den fünfwertigen Zustand übergeht und die beiden freien Valenzen mit einem Schwefelatom sättigt.

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}COOH\\As(C_2H_5)_2\end{matrix} + H_2S = C_6H_4\!<\!\begin{matrix}COOH\\As(C_2H_5)_2\\\|\\S\end{matrix} + H_2.$$

So lieferte der bei der Darstellung der oben genannten Verbindung beim Ausfällen derselben aus alkoholischer Lösung mittels Wasser im Alkohol verbleibende Anteil der Säure, nach dem Ausfällen des Zinnes durch Schwefelwasserstoff, die Diäthylsulfarsenbenzoësäure.

Salze der Diäthylarsenbenzoësäure.

Ausser der Anlagerung von Quecksilberchlorid, analog der Hydroxychlordiäthylarsenbenzoësäure, giebt die Diäthylarsenbenzoësäure wasserunlösliche Verbindungen mit den Salzen der Schwermetalle. Aus der neutralen wässerigen Lösung des Ammoniumsalzes der Säure fällten Lösungen von:

Baryumchlorid: weisses Pulver.
Bleiacetat: weisse Flocken.
Quecksilberchlorid: weisses Pulver.
Kupfersulfat: grünweisse Flocken.
Silbernitrat: weisses Pulver, welches sich schnell bräunt.
Platinchlorid: weisses Pulver.
Goldchlorid: gelbe Flocken, welche sich rasch zersetzen.
Phenylhydrazin gab ein weisses Pulver.
Das Ammoniumsalz bildet weisse Krystalle.

Am reichlichsten erhalten und einer näheren Untersuchung unterzogen wurden das Baryumsalz, das Bleisalz und die Quecksilberverbindung.

Diäthylarsenbenzoësäure - Quecksilberchlorid.

$$\left(C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\As\ (C_2H_5)_2\end{matrix}\right)(HgCl_2).$$

Ein Molekül der Diäthylarsenbenzoësäure addiert ein Molekül Quecksilberchlorid. Versetzt man eine Lösung der Säure in Alkohol mit einer alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid, so fällt die Doppelverbindung in weissen, seidenglänzenden Krystallblättchen aus. Diese wurden sorgfältig mit Alkohol ausgewaschen und auf der Thonplatte über Schwefelsäure getrocknet. Sie ergaben bei der quantitativen Quecksilberbestimmung folgende Zahlen:

0,1882 g der Substanz lieferten 0,0845 g HgS = 0,0728 g Hg.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_4COOHAs(C_2H_5)_2HgCl_2$	
$Hg = 38{,}10\ \%$	$38{,}68\ \%$.

Die Verbindung ist unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser; sie schmilzt bei 171°—172° C.

Diäthylarsenbenzoësaures Blei.

$$C_6H_4\begin{cases}As(C_2H_5)_2\\COO\end{cases}>Pb$$
$$C_6H_4\begin{cases}COO\\As(C_2H_5)_2\end{cases}.$$

Zur Darstellung des diäthylarsenbenzoësauren Bleies wurde die Säure in wässerigem Ammoniak gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade bis zur völligen Verjagung des überschüssigen Ammoniaks erwärmt. Bleiacetatlösung fällte aus derselben das neutrale Bleisalz als weisse Flocken, die auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und auf der Thonplatte über Chlorcalcium getrocknet wurden. Die Verbindung bildete jetzt ein weisses Pulver, welches sich als ziemlich rein erwies, obwohl ein Umkrystallisieren wegen der Unlöslichkeit nicht ausführbar war.

Es ergaben 0,1083 g Substanz 0,0450 g $PbSO_4$ = 0,0307 g Pb.

Berechnet für:	Gefunden:
$[C_6H_4COOAs(C_2H_5)_2]_2Pb$	
$Pb = 29{,}03\ \%$.	$28{,}35\ \%$.

Diäthylarsenbenzoësaures Baryum.

$$C_6H_4\begin{cases}As(C_2H_5)_2\\COO\end{cases}>Ba$$
$$C_6H_4\begin{cases}COO\\As(C_2H_5)_2\end{cases}.$$

Das Baryumsalz der Diäthylarsenbenzoësäure bildete sich, indem Chlorbaryumlösung im Überschuss zu einer

Lösung des diäthylarsenbenzoësauren Ammoniums hinzugefügt wurde. Aus der, wie oben erwähnt, hergestellten neutralen Ammoniumsalzlösung fiel die Baryumverbindung als weisses Pulver. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser so lange gewaschen, bis das Filtrat eine Chlorreaktion nicht mehr zeigte. Der Körper ist nur in Spuren in Wasser löslich und gab exsiccatortrocken bei der Analyse die folgenden Werte:

0,1081 g des Salzes ergaben 0,0387 g Ba SO_4 = 0,0228 g Ba.

Berechnet für:	Gefunden:
$[C_6H_4COOAs(C_2H_5)_2]_2Ba$	
Ba = 21,31 %	21,09 %

Diäthyljodmethylarsenbenzoësäure.

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\As(C_2H_5)_2\\\wedge\\CH_3J\end{matrix}$$

Es war zu erwarten, dass das Arsen, welches im Diäthylarsenbenzoësäuremolekül dreiwertig auftritt, leicht noch zwei einwertige Atome oder Reste addiere.

Zur Untersuchung der Einwirkung von Methyljodid wurden etwa 0,5 g der Säure in Jodmethyl gelöst, welches bei 44° C. überdestilliert war.

Das Reaktionskölbchen wurde mit einem Rückflusskühler verbunden und auf dem Wasserbade zum gelinden Sieden erhitzt.

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\As(C_2H_5)_2\end{matrix} + CH_3J = C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\As(C_2H_5)_2\\\wedge\\CH_3J.\end{matrix}$$

Nach geraumer Zeit wurde das überschüssige Jodmethyl abgedampft. Es hinterblieb ein pulveriger, gelber Rückstand, der mit Äther ausgewaschen wurde. Als

Endprodukt wurde ein weisser Krystallbrei erhalten. Der Körper war löslich in Alkohol, unslöslich in Äther. Aus ersterem wurde er — vor Licht geschützt — umkrystallisiert; er erstarrte in weissen Nadeln, die bei 131° C. schmolzen. Die Ausbeute war eine gute. Die Verbindung wird am Licht, infolge geringer Abscheidung von Jod, leicht gelb, schliesslich dunkelrot.

Die exsiccatortrockene Substanz ergab folgendes Analysenresultat:

0,3418 g lieferten 0,2001 g $AgJ = 0{,}1081$ g J.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_4COOHAs(C_2H_5)_2JCH_3$	
$J = 32{,}08$ %	31,63 %

Halogendiäthylarsenbenzoësäuren.

Bei der Einwirkung von Chlor, Brom und Jod auf die Diäthylarsenbenzoësäure sollte man erwarten, dass die Dihalogensubstitutionsprodukte der Säure entständen. Jene rein zu erhalten, war jedoch nicht möglich. Der wechselnde Prozentgehalt der erhaltenen Produkte an Halogen liess auf Gemische schliessen, und es stellte sich bei den wiederholten Versuchen in dieser Beziehung denn auch heraus, dass ohne absolute Abhaltung von Feuchtigkeit — die in Wirklichkeit nicht ganz zu erreichen war — Gemische von Verbindungen entstanden, deren eine am Arsen wahrscheinlich ein Halogenatom und ein Hydroxyl $C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\As(C_2H_5)_2\\\wedge\\Ha\,OH\end{matrix}$ aufwies, deren andere vermutlich das Dihalogenprodukt $C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\As(C_2H_5)_2\\\wedge\\Ha\,Ha\end{matrix}$ darstellte. Wurde die Einwirkung von Feuchtigkeit garnicht gehindert, so resultierten die oben bezeichneten Hydroxylhalogenverbindungen,

wie dies auch der übereinstimmende Schmelzpunkt der beim Chlor-Versuch erhaltenen Verbindung mit dem der Hydroxychlordiäthylarsenbenzoësäure des weiteren bestätigte. Die Addition von 2 Molekülen Chlor, Brom und Jod geht also sehr wahrscheinlich von statten, die entstandenen Substanzen sind aber zu wasserempfindlich, um sie als Diadditionsprodukte isolieren zu können.

Die Versuche wurden im einzelnen in nachstehender Weise ausgeführt:

Diäthylarsenbenzoësäure und Chlor.

Die Diäthylarsenbenzoësäure wurde in Chloroform gelöst und ein getrockneter Chlorstrom mehrere Stunden hindurch geleitet. Nach dem Verdampfen des Chloroforms blieb ein fester Rückstand (weisse Krystalle), der dann schwer löslich in diesem Lösungsmittel erschien. Der getrocknete Körper wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisiert und zeigte auf der Thonplatte, im Exsiccator getrocknet, wechselnden Chlorgehalt, der die für die Dichlordiäthylarsenbenzoësäure $C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\As(C_2H_5)_2\\Cl\ Cl\end{matrix}$ berechnete Menge (21,85 % Cl) niemals erreichte.

Stand die Verbindung längere Zeit an der Luft, so schmolz sie glatt bei 162° C. und gab folgende Analysenresultate:

I.

0,3732 g der Substanz lieferten 0,1749 g Ag Cl = 0,0433 g Cl und

II.

0,2741 g der Substanz lieferten 0,1264 g Ag Cl = 0,0313 g Cl.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_6H_4COOHAs(C_2H_5)_2OHCl$	I.	II.
Cl = 11,58 %.	11,60 %.	11,41 %.

Diäthylarsenbenzoësäure und Brom.

Um ein Bromadditionsprodukt der Diäthylarsenbenzoësäure zu erhalten, wurden etwa 0,2 g der letzteren in Eisessig gelöst und in Portionen Brom, welches ebenfalls durch Eisessig verdünnt wurde, hinzugegeben, so lange Entfärbung eintrat. Hierauf wurde ein Überschuss von Brom hinzugefügt und die Komponenten längere Zeit der Einwirkung, schliesslich unter Erhitzen am Rückflusskühler auf dem Wasserbade, überlassen. Es wurden dann das noch vorhandene Brom und der Eisessig völlig durch Abdampfen beseitigt. Der Rückstand wurde in absolutem Alkohol gelöst und aus diesem umkrystallisiert. Die erhaltenen weissen Nadeln wurden auf der Thonplatte im Exsiccator getrocknet. Die Verbindung wurde an der Luft rötlich und gab die Augenschleimhäute stark reizende Dämpfe ab.

Solche mit der Luft in Berührung befindliche Substanz schmolz zwischen 144 und 145° C. und liess bei der quantitativen Brombestimmung zu folgenden Werten gelangen:

0,1802 g des Körpers ergaben 0,0943 g Ag Br = 0,0401 g Br.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_4COOHAs(C_2H_5)_2OHBr$	
Br = 22,79 %.	22,25 %.

Berechnet für:

$C_6H_4COOHAs(C_2H_5)_2Br_2$

Br = 38,65 %.

Diäthylarsenbenzoësäure und Jod.

Der Lösung der Säure in Chloroform wurde in demselben Mittel gelöstes Jod tropfenweise hinzugesetzt, bis eine Entfärbung nicht mehr eintrat. Es wurde dann gelinde erwärmt und in derselben Weise weiter verfahren, bis endgiltig eine geringe Färbung zurückblieb. Aus der Lösung schied sich ein braunes Öl aus, das bald

krystallinisch erstarrte. Der auf einem Filter gesammelte und mit Chloroform gewaschene Körper wurde auf porösem Thon getrocknet und, aus absolutem Alkohol mehrfach umkrystallisiert, als braune Krystallblättchen erhalten.

Die der Luft ausgesetzte Verbindung schmolz bei 84° C. und es ergaben 0,2425 g des Produkts 0,1438 g Ag J = 0,0777 g J.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6 H_4 C O O H As (C_2 H_5)_2 O H J$	
J = 31,91 %	32,04 %.
Berechnet für:	
$C_6 H_4 C O O H As (C_2 H_5)_2 J_2$	
J = 50,0 %.	

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landes-Universität Rostock auf Veranlassung des Herrn Professors Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, diesem meinem hochverehrten Lehrer auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für die freundliche Unterstützung, die er mir während meiner Arbeit stets in reichem Masse zu teil werden liess, auszusprechen.